

PCT/JP03/16754

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-000177
[ST. 10/C]: [JP2003-000177]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

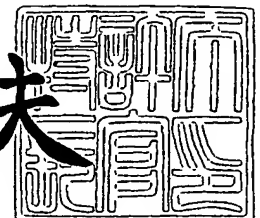
出 願 人
Applicant(s): 帝人化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36529

【提出日】 平成15年 1月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07F 9/6574

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

【氏名】 柳田 高恒

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

【氏名】 今村 公一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

【氏名】 田辺 誠一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

【氏名】 丹藤 和志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

【氏名】 竹谷 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【包括委任状番号】 0203229

【プルーフの要否】 要

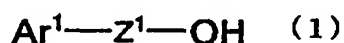
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法

【特許請求の範囲】

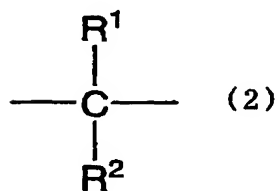
【請求項 1】 三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液又は懸濁液を減圧処理し、続けて有機塩基化合物の存在下、式（１）で示されるアラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去して、得られる式（４）で示されるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を式（７）に示されるハロゲン化化合物の存在下に、温度 80℃～300℃の条件で加熱処理することを特徴とする式（８）で示されるペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【化 1】



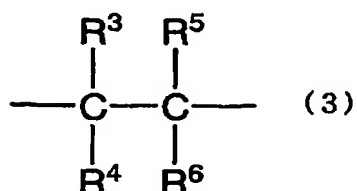
〔式中、 Ar^1 は、炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基である。
また、 Z^1 は式（２）または式（３）で示される基である。〕

【化 2】



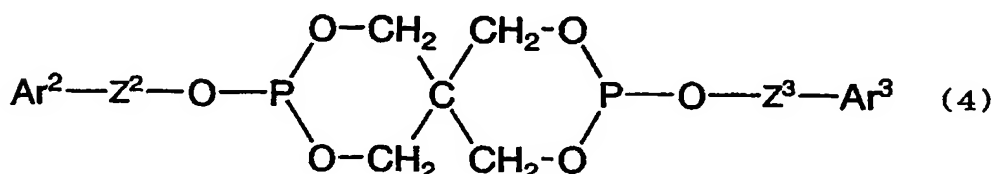
〔式中、 R^1 および R^2 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基、または炭素数 1～20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。〕

【化 3】



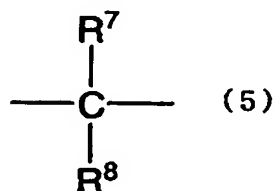
[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、炭素数7～30の置換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【化4】



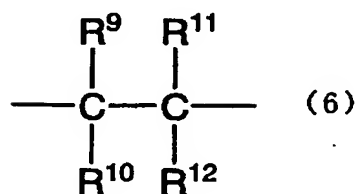
[式中、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なってもよく、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基である。 Z^2 および Z^3 は、同一または異なってもよく、式(5)または式(6)で示される基である。]

【化5】



[式中、 R^7 および R^8 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【化6】



[式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、炭素数7～30の置換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【請求項2】 請求項1において、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させる際に用いる、反応に関与しない不活性な溶媒が、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ハロゲン含有炭化水素および含酸素炭化水素からなる群より選ばれる1種または2種以上の溶媒である請求項1記載のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【請求項3】 請求項1において、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させる際に、三塩化リンをペンタエリスリトールに対して195モル%～240モル%用いる請求項1記載のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【請求項4】 請求項1において、式(4)で示されるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を得る際に、有機塩基化合物をペンタエリスリトールに対して180モル%～220モル%用いる請求項1記載のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【請求項5】 請求項1において、式(4)で示されるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を得る際に、前記式(1)で示されるアラルキルアルコールをペンタエリスリトールに対して180モル%～220モル%用いる請求項1記載のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の有機塩基化合物の塩化水素塩として反応系外に除去される有機塩基化合物が、使用した有機塩基化合物の90モル%以上である請求項1記載のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の構造を有するペンタエリスリトールジホスホネート化合物の製造方法に関する。更に詳しくは、難燃剤、結晶核剤、可塑剤等の添加剤として使用でき、殊に樹脂用難燃剤として優れた効果を有するペンタエリスリトールジホスホネート化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂は、その優れた諸物性を活かし、機械部品、電気部品、自動車部品等の幅広い分野に利用されている。一方、これらの樹脂は本質的に可燃性である為、上記用途として使用するには一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に、火炎に対する安全性、すなわち、高度な難燃性が要求される場合が多い。

【0003】

樹脂に難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂に添加する方法が一般的である。しかしながら、この方法は成形加工時あるいは燃焼時に、多量の腐食性ガスを発生させる等の問題がある。また、特に近年、製品廃棄時における環境影響等が懸念されている。そこで、ハロゲンを全く含まない難燃剤や難燃処方が強く望まれている。

【0004】

ハロゲン系難燃剤を使用しないで熱可塑性樹脂を難燃化する方法としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加することが広く知られている。しかし、十分な難燃性を得る為には、上記金属水和物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

【0005】

また、トリアリールリン酸エステルモノマーや縮合リン酸エステルオリゴマーの芳香族リン酸エステルも、熱可塑性樹脂に難燃性を付与するための難燃剤として用いられている。しかし、トリフェニルホスフェートに代表されるトリアリールリン酸エステルモノマーは、樹脂組成物の耐熱性を著しく低下させ、かつ、揮発性が高い為に、押出し時や成形加工時にガスの発生量が多く、ハンドリング性に問題がある。さらに、この化合物は樹脂を高温に加熱するとその少なくとも一部が揮発、あるいはブリード等によって樹脂中から失われるという問題点を有している。また、縮合リン酸エステルオリゴマーは、揮発性が改善されているもの

の、その多くが液体であることから、樹脂との混練には液注装置が必要となり、押出し混練時のハンドリング性が問題となることがある。

【0006】

一方、二置換ペンタエリスリトールジホスホネートは、樹脂用難燃剤を中心に種々の検討がなされている。該化合物を熱可塑性樹脂に配合することにより、熱可塑性樹脂の難燃化を達成することができる。このホスホネート化合物が配合された熱可塑性樹脂組成物は、難燃剤の配合による耐熱性、および耐衝撃性等の特性が低下することなく、しかも混練の際に化合物が揮発、あるいはブリード等により樹脂中から失われることのない特徴を有する。

【0007】

上記二置換ペンタエリスリトールジホスホネートの製造法についてはいくつか開示されている。例えば、特許文献1においては、ペンタエリスリトールとフェニルホスホン酸ジクロライドとの反応により、ジフェニルペンタエリスリトールジホスホネートを得る製造例の記載がある。

【0008】

特許文献2においては、ジエチルペンタエリスリトールジホスファイトとハロゲン化誘導体（例えばベンジルクロライド）との反応により、対応する二置換ペンタエリスリトールジホスホネートを得る製造例の記載がある。

【0009】

しかしながら、本発明の特定の構造を有するペンタエリスリトールジホスホネートに関して、必ずしも従来通りの製造方法ではかかる目的物を高収率で回収できないという問題があった。また、上記の特許でも製造法の詳細は詳述されておらず、目的物の純度に関する記載もなく、工業的な製造法の見地からも種々の問題が内在していた。

【0010】

【特許文献1】

特開平5-163288号公報

【特許文献2】

米国特許第4174343号明細書

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、工業的に有利な生産性に優れたペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法を提供することにある。

【0012】

本発明者は、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ペンタエリスリトールジホスホネートが高純度、高収率で得られ、しかも生産性に優れた特定の製造方法を見出し、本発明に至った。

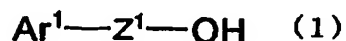
【0013】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に關与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液又は懸濁液を減圧処理し、続けて有機塩基化合物の存在下、式（１）で示されるアラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去して、得られる式（４）で示されるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を式（７）に示されるハロゲン化合物の存在下に、温度 80℃～300℃ の条件で加熱処理することを特徴とする式（８）で示されるペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法が提供される。

【0014】

【化 1】

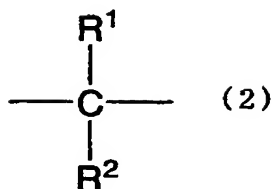


【0015】

[式中、 Ar^1 は、炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基である。
また、 Z^1 は式（２）または式（３）で示される基である。]

【0016】

【化12】

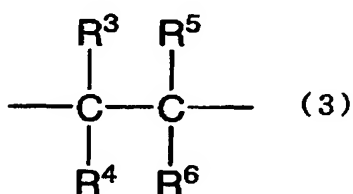


【0017】

[式中、 R^1 および R^2 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【0018】

【化13】

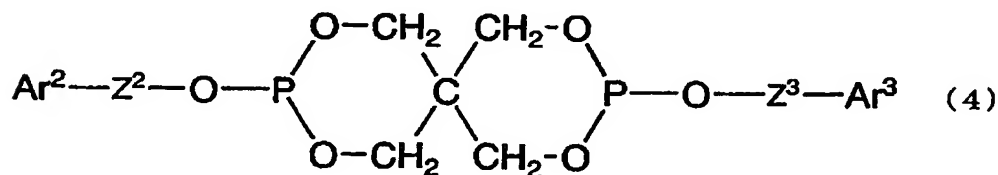


【0019】

[式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、炭素数7～30の置換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【0020】

【化14】



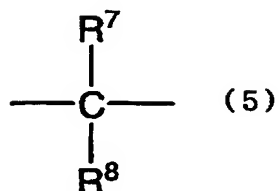
【0021】

[式中、 Ar^2 および Ar^3 は、同一または異なってもよく、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基である。 Z^2 および Z^3 は、同一または異なっ

ていてもよく、式(5)または式(6)で示される基である。]

【0022】

【化15】

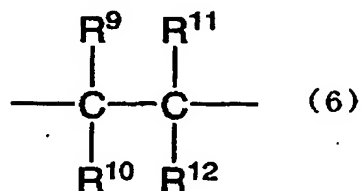


【0023】

[式中、 R^7 および R^8 は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【0024】

【化16】



【0025】

[式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、炭素数7～30の置換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【0026】

【化17】



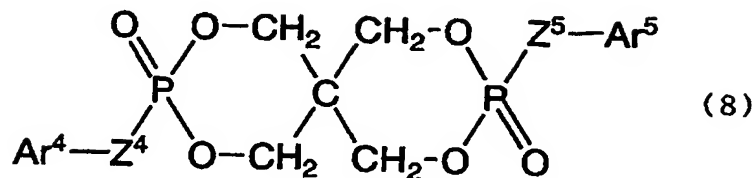
【0027】

[式中、 R^{13} は炭素数1～20のアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基、アルカリ金属イオン、または炭素数4～30の4級アンモニウムイオンもしくは

はホスホニウムイオンであり、XはBr、Iである。]

【0028】

【化18】

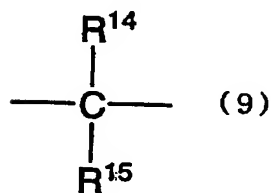


【0029】

[式中、Ar⁴およびAr⁵は、同一または異なってもよく、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基である。Z⁴およびZ⁵は、同一または異なってもよく、式(9)または式(10)で示される基である。]

【0030】

【化19】

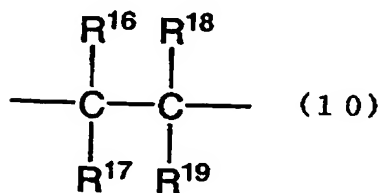


【0031】

[式中、R¹⁴およびR¹⁵は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基、または炭素数1～20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

【0032】

【化20】



【0033】

[式中、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、同一または異なってもよく、水素

原子、炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基、炭素数 7～30 の置換もしくは非置換のアラルキル基、または炭素数 1～20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。]

以下、本発明について詳細に説明する。

【0034】

上記ペンタエリスリトールジホスホネート化合物としては、前記式 (8) において Ar^4 および Ar^5 が、フェニル基、各種トルイル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、 Z^4 および Z^5 が前記式 (9) または前記式 (10) で示される。

【0035】

前記式 (9) において R^{14} および R^{15} が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トルイル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、前記式 (10) において R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トルイル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、ジフェニルメチル基等である。

【0036】

中でも、 Ar^4 および Ar^5 がフェニル基、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} がそれぞれ水素原子、メチル基またはフェニル基である化合物が好ましい。

【0037】

具体的には 3, 9-ビス (フェニルメチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-メチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((3-メチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 1

0-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((4-メチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 4-ジメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((3, 5-ジメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 4, 6-トリメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0038】

3, 9-ビス ((2-s-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((4-s-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 4-ジ-s-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 6-ジ-s-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 4, 6-トリ-s-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0039】

3, 9-ビス ((2-t-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((4-t-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデ

カン、3, 9-ビス((2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((2, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェニル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0040】

3, 9-ビス((4-ビフェニル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((1-ナフチル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((2-ナフチル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((1-アントリル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((2-アントリル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス((9-アントリル)メチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0041】

3, 9-ビス(1-フェニルエチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス(1-フェニルプロピル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス(トリフェニルメチル)-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0042】

3-フェニルメチル-9-((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-フェニルメチル-9-((2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-フェニルメチル-9-(1-フェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-フェニルメチル-9-ジフェニルメチル-3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0043】

3-((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) -9-(1-フェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-((2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) メチル) -9-(1-フェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-ジフェニルメチル-9-(1-フェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-ジフェニルメチル-9-((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3-ジフェニルメチル-9-((2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) メチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0044】

3, 9-ビス (2-フェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-(2-メチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-(3-メチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8,

10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (4-メチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 4-ジメチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 6-ジメチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (3, 5-ジメチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0045】

3, 9-ビス (2- (2-tert-ブチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (4-tert-ブチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0046】

3, 9-ビス (2- (4-ビフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (1-ナフチル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3,

9-ビス (2- (2-ナフチル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (1-アントリル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (2-アントリル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2- (9-アントリル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0047】

3, 9-ビス (2-フェニルプロピル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-メチル-2-フェニルプロピル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2, 2-ジフェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2, 2, 2-トリフェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1-フェニル-2-プロピル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 2-ジフェニルエチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 3-ジフェニル-2-プロピル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (3-フェニル-2-ブチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0048】

3- (2-フェニルエチル) -9- (2- (2, 6-ジメチルフェニル) エチル) -3, 9-ジオキソ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (2-フェニルエチル) -9- (2- (2

、4-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチル)-3,9-ジオキソ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカンが挙げられる。

【0049】

特に、3,9-ビス(フェニルメチル)-3,9-ジオキソ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン、3,9-ビス(1-フェニルエチル)-3,9-ジオキソ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン、3,9-ビス(ジフェニルメチル)-3,9-ジオキソ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン、3,9-ビス(2-フェニルエチル)-3,9-ジオキソ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカンが好ましい。

【0050】

本発明において中間体として得られるペンタエリスリトールジホスファイトとしては、前記式(4)において A_r^2 および A_r^3 が、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、 Z^2 および Z^3 が前記式(5)または前記式(6)で示される。

【0051】

前記式(5)において R^7 および R^8 が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、前記式(6)において R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、ジフェニルメチル基等である。

【0052】

中でも、 Ar^2 および Ar^3 がフェニル基、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} がそれぞれ水素原子、メチル基、またはフェニル基である化合物が好ましい。

【0053】

具体的には、3, 9-ビス((フェニルメチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2-メチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((3-メチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((4-メチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2, 4-ジメチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2, 6-ジメチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((3, 5-ジメチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、

【0054】

3, 9-ビス(((2-s-ブチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((4-s-ブチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2, 4-ジ-s-ブチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ビス(((2, 6-ジ-s-ブチルフェニル)メチル)オキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-

ービス (((2, 4, 6-トリ- s-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0055】

3, 9-ビス (((2- t-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((4- t-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((2, 4-ジ- t-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((2, 6-ジ- t-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((2, 4, 6-トリ- t-ブチルフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0056】

3, 9-ビス (((4-ビフェニル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((1-ナフチル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((2-ナフチル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((1-アントリル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((2-アントリル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (((9-アントリル) メチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0057】

3, 9-ビス ((1-フェニルエチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラ

オキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((1-フェニルプロピル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((ジフェニルメチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((トリフェニルメチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0058】

3- (フェニルメチル) オキシ-9- ((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (フェニルメチル) オキシ-9- ((2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) メチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (フェニルメチル) オキシ-9- (1-フェニルエチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (フェニルメチル) オキシ-9- (ジフェニルメチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0059】

3- ((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) オキシ-9- (1-フェニルエチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- ((2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) メチル) オキシ-9- (1-フェニルエチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (ジフェニルメチル) オキシ-9- (1-フェニルエチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (ジフェニルメチル) オキシ-9- ((2, 6-ジメチルフェニル) メチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3- (ジフェニルメチル) オキシ-9- ((2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) メチル) オキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0060】

3, 9-ビス ((2-フェニルエチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラ
オキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-
(2-メチルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-
3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(3-
メチルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3,
9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(4-メチ
ルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジ
ホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(2, 4-ジメチ
ルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジ
ホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(2, 6-ジメチ
ルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジ
ホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(3, 5-ジメチ
ルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジ
ホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-(2, 4, 6-トリ
メチルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3,
9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0061】

3, 9-ビス ((2-(2-tert-ブチルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4
, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、
3, 9-ビス ((2-(4-tert-ブチルフェニル) エチル) オキシ) -2, 4,
8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3
, 9-ビス ((2-(2, 4-ジtert-ブチルフェニル) エチル) オキシ) -2
, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカ
ン、3, 9-ビス ((2-(2, 6-ジtert-ブチルフェニル) エチル) オキシ
) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウ
ンデカン、3, 9-ビス ((2-(2, 4, 6-トリtert-ブチルフェニル) エ
チル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ
[5. 5] ウンデカン、

【0062】

3, 9-ビス ((2- (4-ビフェニル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2- (1-ナフチル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2- (2-ナフチル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2- (1-アントリル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2- (2-アントリル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2- (9-アントリル) エチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0063】

3, 9-ビス ((2-フェニルプロピル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2-メチル-2-フェニルプロピル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 2-ジフェニルエチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((2, 2, 2-トリフェニルエチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((1-フェニル-2-プロピル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((1, 2-ジフェニルエチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((1, 3-ジフェニル-2-プロピル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス ((3-フェニル-2-ブチル) オキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン、

【0064】

3-(2-フェニルエチル)オキシ-9-(2-(2,6-ジメチルフェニル)エチル)オキシ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3-(2-フェニルエチル)オキシ-9-(2-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)エチル)オキシ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカンが挙げられる。

【0065】

特に、3,9-ビス((フェニルメチル)オキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス((1-フェニルエチル)オキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス((ジフェニルメチル)オキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ビス((2-フェニルエチル)オキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカンが好ましい。

【0066】

本発明に用いられる三塩化リンは、その純度が98%以上であることが望ましい。高純度の三塩化リンは、例えば市販品を不活性雰囲気下で蒸留することにより得られる。三塩化リンの純度はガスクロマトグラフィーで定量することができ、またJIS K8404-1887に示される様に、化学反応での定量が可能である。

【0067】

本発明に用いられるペンタエリスリトールは、その純度が98%以上であることが望ましい。好ましくは99%以上である。高純度のペンタエリスリトールは、主として市販品を水から再結晶して、高分子量の不純物を除去することにより得ることができる。ペンタエリスリトールの純度はガスクロマトグラフィーで定量可能であり、JIS K1510-1993に示される様に、化学反応での定量化も可能である。

【0068】

本発明において、ペンタエリスリトールに対する三塩化リンのモル比は、ペンタエリスリトール100モル%に対して、195モル%～240モル%が好ましい。より好ましくは200モル%～220モル%である。該モル比が195モル%未満あるいは240モル%を越えると、最終的に得られるペンタエリスリトールジホスホネートの回収量が大幅に低下することがある。加えて、該モル比が240モル%を越えると、廃棄物の量が増大し、工業的に生産性が大幅に低下するおそれがある。

【0069】

本発明の三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応で使用する、反応に関与しない不活性な溶媒はペンタエリスリトール、三塩化リンおよび後述する有機塩基化合物、アラルキルアルコール、ハロゲン化化合物と反応しない不活性な溶媒であればよい。この様なものとしては芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ハロゲン含有炭化水素および含酸素炭化水素からなる群より選ばれる1種または2種以上の不活性溶媒が挙げられる。

【0070】

具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等が挙げられる。特に、常圧下での沸点が100℃～300℃のものが好適に用いられる。この様なものとしては、デカン、ドデカン、ジブチルエーテル、ジオキサン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。

【0071】

本発明において、三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応を効率よく進行させるために触媒を使用する事ができる。かかる触媒としては、リン-塩素結合と反応しない有機塩基化合物が好ましく用いられる。該リン-塩素結合と反応しない有機塩基化合物とは、実質的に窒素-水素結合および、または酸素-水素結合を有しない有機塩基化合物である。実質的にこれらの結合を有しないとは、該

有機塩基化合物中の窒素-水素結合および酸素-水素結合量が合計で5000 ppm以下のもので、好ましくは1000 ppm以下、更に好ましくは500 ppm以下のものである。

【0072】

該リン-塩素結合と反応しない有機塩基化合物としては、脂肪族または芳香族の、非環状または環状アミン類、アミド類が挙げられる。これらの化合物の一例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリー-t-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリー-n-オクチルアミン、メチルジエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、トリフェネチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N, N', N'-テトラエチルメタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、1-メチルピロール、1-エチルピロール、1-メチルピロリジン、1-エチルピロリジン、オキサゾール、チアゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、N, N-ジエチル-4-アミノピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、キヌクリジン、キナゾリン、9-メチルカルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルプロパンアミド、N, N-ジメチルベンズアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、N-メチル-2-ピロ

リドン、N-メチル-2-ピペリドンなどが挙げられる。また、上記の化合物がポリマー中に化学的に結合された化合物でもよい。例えばポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体などが挙げられる。

【0073】

中でもトリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、キノリン、N, N-ジメチルホルムアミド、4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体が好ましく、特にトリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミドが好ましい。

【0074】

該有機塩基化合物は単一の化合物として用いるだけでなく、二種以上併用して用いることもできる。

【0075】

上記の有機塩基化合物触媒の存在割合は、三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応で生成する塩化水素1当量に対して0.005~1当量が好ましい。実用上、塩化水素1当量に対して0.01~0.1当量が望ましい。

【0076】

本発明における三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応方法としては、ペンタエリスリトールの懸濁液に三塩化リンを滴下する、三塩化リンにペンタエリスリトールの懸濁液を滴下する、三塩化リンにペンタエリスリトール粉末を添加する等、種々の方法が適用できる。中でも、ペンタエリスリトールの懸濁液に三塩化リンを滴下する方法が作業効率の点から好ましい。

【0077】

また、本発明における三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応における反応温度は、-10℃~90℃の範囲であることが望ましい。より望ましくは0℃~60℃であり、特に望ましいのは5℃~40℃である。該反応温度が-10℃

未満であると反応速度が大幅に低下するため、生産性の低下に繋がることもある。一方90℃を越えると副反応が起こり、目的とするペンタエリスリトールジホスホネートの回収量が低下することがある。

【0078】

本発明において、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させるときの反応時間は特に規定しないが、1分間～500分間かけて反応させるのが好ましい。更に好ましくは5分間～300分間である。反応時間が上記範囲であれば、単位時間当りの発熱量、塩化水素ガスの発生量が小さく、反応温度を制御することが容易であり、熱交換器、冷却器や塩化水素ガス除害装置等の設備負荷が小さいので好ましい。また、生産効率の点からも反応時間は上記範囲が好ましい。

【0079】

本発明における三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応系は、常時不活性気体雰囲気下に保つことが望ましい。不活性雰囲気とは本発明で用いる三塩化リンおよびペンタエリスリトールを変性しうる酸素ガス、湿気等が実質的に無い状態の事である。系内の酸素濃度について具体的には5%以下、好ましくは1%以下、更に好ましくは100ppm以下であることが望ましい。該酸素濃度はJIS B 7983に規定のジルコニア式分析法等で測定する事ができる。不活性気体雰囲気下で反応する方法としては、反応系内を窒素、アルゴン等の不活性気体で置換後、該不活性気体雰囲気下または該不活性気体気流下で反応を行う方法等が挙げられる。

【0080】

本発明において、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させることにより3, 9-ジクロロ-2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン（以下、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトと呼ぶ）が生成し、同時に副生成物としてペンタエリスリトール1モルに対して4モルの塩化水素が生成する。該ペンタエリスリトールジクロロホスファイト化合物は不安定な化合物である。

【0081】

本発明では三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる溶液又

は懸濁液を、続けて有機塩基化合物の存在下で、前記式(1)で示されるアラルキルアルコールと反応させる事が重要である。これにより、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトを単離精製する工程を省略することになり、作業性、生産効率の点で優れている。加えて、本来、不安定なペンタエリスリトールジクロロホスファイトが分解するのを最小限にとどめることになり、結果として、本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートの回収率の増加に繋がる。

【0082】

さらに、本発明において、上述したペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は懸濁液をアラルキルアルコールと反応させる前に、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は懸濁液を減圧処理することで、副生成物である塩化水素を除去することが重要である。減圧処理する際の減圧度は好ましくは100～70,000Paの範囲であり、より好ましくは400～40,000Paの範囲であり、更に好ましくは800～20,000Paの範囲である。また、減圧処理に際して塩化水素は除去されるが反応溶媒や反応混合物が除去されないようにすることが好ましい。減圧処理の際の減圧度によって変わるため一概には言えないが、具体的な方法として、例えばペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は懸濁液を室温に保ったまま、0℃以下に冷却した冷却管を通して減圧度5,000Pa程度で減圧処理をすることで塩化水素のみを除去する方法が挙げられる。減圧処理を行う時間はペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は懸濁液の量や減圧度などによって変わるため一概には言えないが、通常1分間～1時間行えば良く、好ましくは10分間～30分間行えば良い。

【0083】

ペンタエリスリトールジクロロホスファイトと該アラルキルアルコールとの反応によって得られる、中間体であるペンタエリスリトールジホスファイトは不安定な化合物であり、塩化水素存在下では分解される。後述するようにペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとの反応は有機塩基化合物の存在下で行うが、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は

懸濁液に過剰の塩化水素が含まれていると、アラルキルアルコールとの反応で副生する塩化水素が有機塩基化合物によって完全に捕捉されず塩化水素が存在する状態となり、ペンタエリスリトールジホスファイトの収率が低下する。従って、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトの溶液又は懸濁液を減圧にして塩化水素を予め除去しておくことにより、ペンタエリスリトールジホスファイトを高収率で得ることができ、さらに本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートを高収率で得ることができる。

【0084】

本発明において、中間体であるペンタエリスリトールジホスファイトは、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液または懸濁液から塩化水素を減圧下で除去し、続けて有機塩基化合物の存在下、前記式(1)で示されるアラルキルアルコールと反応させることによって得ることができる。該アラルキルアルコールは、前記式(1)において、 Ar^1 が、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、 Z^1 が前記式(2)または前記式(3)で示される。

【0085】

前記式(2)において R^1 および R^2 が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基等であり、前記式(3)において R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、水素原子、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、プロペニル基、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、ジ-*tert*-ブチルフェニル基、各種クメニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、ジフェニルメチル基等である。

【0086】

中でも Ar^1 がフェニル基、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ水素原子、メチル基又はフェニル基である化合物が好ましい。

【0087】

具体的には、ベンジルアルコール、(2-メチルフェニル)メチルアルコール、(3-メチルフェニル)メチルアルコール、(4-メチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2, 6-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(3, 5-ジメチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチルアルコール、(2-s-ブチルフェニル)メチルアルコール、(4-s-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4-ジ-s-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 6-ジ-s-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4, 6-トリ-s-ブチルフェニル)メチルアルコール、

【0088】

(2-t-ブチルフェニル)メチルアルコール、(4-t-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 6-ジ-t-ブチルフェニル)メチルアルコール、(2, 4, 6-トリ-t-ブチルフェニル)メチルアルコール、(4-ビフェニル)メチルアルコール、(1-ナフチル)メチルアルコール、(2-ナフチル)メチルアルコール、(1-アントリル)メチルアルコール、(2-アントリル)メチルアルコール、(9-アントリル)メチルアルコール、

【0089】

1-フェニルエチルアルコール、1-フェニルプロピルアルコール、ジフェニルメチルアルコール、トリフェニルメチルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、2-(2-メチルフェニル)エチルアルコール、2-(3-メチルフェニル)エチルアルコール、2-(4-メチルフェニル)エチルアルコール、2-(2, 4-ジメチルフェニル)エチルアルコール、2-(2, 6-ジメチルフェニル)エチルアルコール、2-(3, 5-ジメチルフェニル)エチルアルコール、2-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エチルアルコール、

【0090】

2-(2-t-ブチルフェニル)エチルアルコール、2-(4-t-ブチルフェニル)エチルアルコール、2-(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)エチルア

ルコール、2-(2,6-ジ tert-ブチルフェニル)エチルアルコール、2-(2,4,6-トリ tert-ブチルフェニル)エチルアルコール、2-(4-ビフェニル)エチルアルコール、2-(1-ナフチル)エチルアルコール、2-(2-ナフチル)エチルアルコール、2-(1-アントリル)エチルアルコール、2-(2-アントリル)エチルアルコール、2-(9-アントリル)エチルアルコール、

【0091】

2-フェニルプロピルアルコール、2-メチル-2-フェニルプロピルアルコール、2,2-ジフェニルエチルアルコール、2,2,2-トリフェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロピルアルコール、1,2-ジフェニルエチルアルコール、1,3-ジフェニル-2-プロピルアルコール、3-フェニル-2-ブチルアルコールなどが挙げられる。

【0092】

中でも、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、ジフェニルメチルアルコール、2-フェニルエチルアルコールが好ましい。

【0093】

該アラルキルアルコールは単一の化合物として用いるだけでなく、二種以上併用して用いることもできる。

【0094】

該アラルキルアルコールの使用量は、ペンタエリスリトール100モル%に対し180モル%~220モル%が望ましい。より好ましくは185モル%~210モル%であり、更に好ましくは190モル%~205モル%である。該アラルキルアルコールの使用量が180モル%~220モル%であれば、ペンタエリスリトールジホスファイトを収率よく得ることができ、本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートを高収率で得ることにつながる。また、未反応のアラルキルアルコール量が減少するために、廃棄処理工程の負荷が小さくなるので好ましい。

【0095】

本発明におけるペンタエリスリトールジクロロホスファイトと該アラルキルア

ルコールを反応させる際に共存させる有機塩基化合物とは、リンー塩素結合と反応しない有機塩基化合物が好ましく用いられる。該リンー塩素結合と反応しない有機塩基化合物とは、実質的に窒素－水素結合または酸素－水素結合を有しない有機塩基化合物である。実質的にこれらの結合を有しないとは、該有機塩基化合物中の窒素－水素結合および酸素－水素結合量が5000ppm以下のもので、好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは500ppm以下のものを意味する。

【0096】

該リンー塩素結合と反応しない有機塩基化合物としては、脂肪族または芳香族の、非環状または環状アミン類が挙げられる。これらの化合物の一例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリーt-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリーn-オクチルアミン、メチルジエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、トリフェネチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N, N', N'-テトラエチルメタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、1-メチルピロール、1-エチルピロール、1-メチルピロリジン、1-エチルピロリジン、オキサゾール、チアゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、N, N-ジエチル-4-アミノピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、キヌクリジン、キナゾリン、9-メチルカルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシク

ロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタンなどが挙げられる。また、上記の化合物がポリマー中に化学的に結合された化合物でもよい。例えばポリ (4-ビニルピリジン)、ポリ (2-ビニルピリジン)、4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体などが挙げられる。

【0097】

中でもトリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-メチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、キノリン、4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体が好ましく、特にトリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、トリー n-ブチルアミンが好ましい。

【0098】

該有機塩基化合物は単一の化合物として用いるだけでなく、二種以上からなる混合物として用いることもできる。

【0099】

本発明において、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトと該アラルキルアルコールを反応させる際に共存させる有機塩基化合物の割合は、ペンタエリスリトール 100 モル% に対して 180 モル% ~ 220 モル% であることが望ましい。より好ましくは 190 モル% ~ 210 モル% であり、更に好ましくは 195 モル% ~ 205 モル% である。有機塩基化合物の割合が 180 モル% より少ないと、副生する塩化水素が捕捉できず、捕捉できなかった塩化水素が、本発明のペンタエリスリトールジホスファイトを分解する為に、結果的に本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートの回収量を大幅に減少させることになる。一方、該有機塩基化合物の割合がペンタエリスリトールに対して 220 モル% を超えると、該有機塩基化合物の回収または廃棄処理の負荷が大きくなり、生産効率の面で不利となる。

【0100】

また、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールと

の反応によって得られたペンタエリスリトールジホスファイトの反応混合物を精製することなく、続けて式(7)に示されるハロゲン化化合物の存在下に温度80℃から300℃の条件で加熱処理して本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートを得る場合においては、該有機塩基化合物の使用量が220モル%を超えるとペンタエリスリトールジホスホネートの収率が低下することがあり好ましくない。

【0101】

本発明において、有機塩基化合物の存在下、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとを反応させるときの温度条件は-20℃～100℃の範囲が望ましい。より好ましくは-10℃～80℃である。-20℃未満だと反応速度が低下し、生産効率の低下をまねく。一方、100℃を越えた温度で反応させるとペンタエリスリトールジホスファイトの分解によって、結果的に本発明の目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートの回収率低下を引き起こすことがある。

【0102】

本発明において、有機塩基化合物の存在下、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとを反応させる際には、反応に関与しない不活性な溶媒を追加して反応させてもよい。該溶媒としては特に限定しないが、例を挙げれば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、酢酸エチル、ベンゼン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等が挙げられる。好ましくは、ヘキサン、デカン、ドデカン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。更に好ましくは、ヘキサン、ドデカン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられる。溶媒の分離回収等の負荷を考えると、該溶媒は本発明の三塩化リンとペンタエリスリトールを反応させる際に使用する不活性な溶媒と同じ溶媒種であることが好ましい。

【0103】

本発明において、有機塩基化合物の存在下、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとを反応させる方法は特に限定されない。本発明における、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる溶液又は懸濁液に該有機塩基化合物を添加し、続いてアラルキルアルコールを添加して反応させても良いし、アラルキルアルコールに、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる溶液又は懸濁液と有機塩基化合物の混合物を添加しても良い。有機塩基化合物とアラルキルアルコールとの混合物に三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる溶液又は懸濁液を添加しても良いし、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる溶液又は懸濁液に有機塩基化合物とアラルキルアルコールとの混合物を添加して反応させても良い。

【0104】

本発明において、有機塩基化合物の存在下、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとを反応させるときの反応時間は特に規定しないが、1分～500分かけて反応させるのが好ましい。更に好ましくは5分～300分である。反応時間が1分未満であると単位時間当りの発熱量、塩化水素の発生量が大きく、反応温度の制御及び塩化水素の除去が困難となり、また、熱交換器や冷却器等の設備負荷も大きくなる。一方、反応時間が500分を越えると生産効率が劣ることとなる。

【0105】

本発明において、ペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとの反応系は、常時不活性気体雰囲気下に保つことが望ましい。不活性雰囲気とはペンタエリスリトールジクロロホスファイト、アラルキルアルコール、有機塩基化合物および生成物であるペンタエリスリトールジホスファイトを変性しうる酸素ガス、湿気等が実質的に無い状態の事である。系内の酸素濃度について具体的には5%以下、好ましくは1%以下、更に好ましくは100ppm以下であることが望ましい。該酸素濃度はJIS B 7983に規定のジルコニア式分析法等で測定する事ができる。不活性気体雰囲気下で反応する方法として

は、反応系内を窒素、アルゴン等の不活性気体で置換後、該不活性気体雰囲気下または該不活性気体気流下で反応を行う方法等が挙げられる。

【0106】

本発明においては、三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液又は懸濁液を減圧処理し、続けて有機塩基化合物の存在下、アラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去することが重要である。塩化水素塩として反応系外に除去される有機塩基化合物の割合としては、望ましくはペンタエリスリトールジホスファイトの合成で使用した有機塩基化合物100モル%に対し、90モル%以上であり、更に望ましくは95モル%以上である。有機塩基化合物の除去される割合が90モル%未満であると、次反応の加熱処理でペンタエリスリトールジホスホネートを得る際に副反応を誘発し、ペンタエリスリトールジホスホネートの回収量を低下させることがある。

【0107】

該有機塩基化合物成分の除去方法としては、使用する溶媒種や目的物の性質等、様々な条件に依存するため一概には言えないが、一例を挙げると、溶媒としてキシレンを使用した場合、通常、有機塩基化合物はキシレンに実質的に不溶な有機塩基化合物の塩化水素塩を形成しており、ろ過等の操作で容易に取り除く事ができる。なお該有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去する操作は、不活性雰囲気下で行う事が好ましい。不活性雰囲気とは本発明のペンタエリスリトールジホスファイトを変性しうる酸素ガス、塩素ガス等が実質的に無い状態の事である。例えば窒素ガス、アルゴンガス等の雰囲気下において操作等を行う方法が挙げられる。

【0108】

本発明において、目的物であるペンタエリスリトールジホスホネートは三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液又は懸濁液を減圧処理し、続けて有機塩基化合物の存在下、アラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去して、得られるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応

混合物を前記式(7)で示されるハロゲン化化合物の存在下に、温度80℃から300℃の条件で加熱処理することによって得られる。かかる反応において使用されるハロゲン化化合物としては、飽和もしくは不飽和のハロゲン化炭化水素化合物、置換もしくは非置換のハロゲン化芳香族化合物、置換もしくは非置換のハロゲン化アラルキル化合物、ハロゲン化4級アンモニウム塩、ハロゲン化ホスホニウム塩、ハロゲン化アルカリ金属等が挙げられる。

【0109】

該ハロゲン化化合物の具体例としては、メチルブロマイド、エチルブロマイド、*n*-プロピルブロマイド、*iso*-プロピルブロマイド、*n*-ブチルブロマイド、*iso*-ブチルブロマイド、*t*-ブチルブロマイド、*n*-ペンチルブロマイド、ベンジルブロマイド、(1-ブロモエチル)ベンゼン、(2-ブロモエチル)ベンゼン、ジフェニルメチルブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、*n*-プロピルアイオダイド、*iso*-プロピルアイオダイド、*n*-ブチルアイオダイド、*iso*-ブチルアイオダイド、*t*-ブチルアイオダイド、*n*-ペンチルアイオダイド、ベンジルアイオダイド、(1-ヨードエチル)ベンゼン、(2-ヨードエチル)ベンゼン、ジフェニルメチルアイオダイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラブチルホスホニウムアイオダイド、テトラエチルホスホニウムアイオダイド、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム等を挙げることが出来る。

【0110】

中でも、ベンジルブロマイド、(1-ブロモエチル)ベンゼン、(2-ブロモエチル)ベンゼン、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、メチルアイオダイド、*n*-ブチルアイオダイド、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムが特に好ましく使用される。

【0111】

本発明で使用するハロゲン化化合物の使用量は特に限定はしないが、ペンタエリスリトールジホスファイトに対して1モル%～1000モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～300モル%である。

【0112】

本発明において、ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を該ハロゲン化化合物の存在下において加熱する際の温度は80℃～300℃の範囲である。好ましくは100℃～250℃の範囲である。上記範囲であれば反応速度が適度であり生産性がよく、副反応も抑制されるためペンタエリスリトールジホスホネートを高収率で得ることができる。

【0113】

本発明において、上記の加熱処理の時間は1分～1200分が好ましい。1分未満では未反応物が残り、目的とするペンタエリスリトールジホスホネートの回収率の低下を引き起こし好ましくない。一方1200分を超える時間では生産効率の悪化を引き起こし好ましくない。

【0114】

本発明のペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法において、ハロゲン化化合物存在下での加熱処理は不活性雰囲気下で行うことが望ましい。不活性雰囲気とはペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物及び該ハロゲン化化合物を変性しうる酸素ガス、湿気等が実質的に無い状態の事である。系内の酸素濃度について具体的には5%以下、好ましくは1%以下、更に好ましくは100ppm以下であることが望ましい。具体的な例としては、反応系内を窒素、アルゴン等の不活性ガスで置換後、該不活性ガス雰囲気下で反応を行う方法が挙げられる。該酸素濃度はJIS B 7983に規定のジルコニア式分析法等で測定する事ができる。

【0115】

本発明において、有機塩基化合物成分を除去した後の、ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物は、特別な処理をする事なしに、上記ハロゲン化化合物の存在下で加熱処理してペンタエリスリトールジホスホネートを得るこ

とができる。また、該ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を水やアルカリ水溶液で洗浄処理した後に、該ハロゲン化合物の存在下で加熱処理してペンタエリスリトールジホスホネートを得ることもできる。また、該ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物から溶媒等の一部を留去等で除去した後、該ハロゲン化合物の存在下で加熱処理してペンタエリスリトールジホスホネートを得ることもできる。生産効率の点から、有機塩基化合物の塩化水素塩を除去した後の、ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物に対して特別な処理をする事なしに、ハロゲン化合物の存在下で加熱処理してペンタエリスリトールジホスホネートを得る方法が好ましい。

【0116】

なお、上記ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を水やアルカリ水溶液で洗浄する操作及び、該ペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物から溶媒等の一部を留去等で除去する操作は不活性雰囲気下で行う事が好ましい。不活性雰囲気とは本発明のペンタエリスリトールジホスファイトを変性しうる酸素ガス、塩素ガス等が実質的に無い状態の事である。例えば窒素ガス、アルゴンガス等の雰囲気下において洗浄操作等を行う方法が挙げられる。

【0117】

本発明において、有機塩基化合物の塩化水素塩を除去した後でペンタエリスリトールジホスファイトを加熱処理する際に、溶媒を使用することもできる。溶媒を使用する事で、本発明で用いるペンタエリスリトールジホスファイトが該溶媒中に溶解若しくは分散し、攪拌の負荷を軽減できる。また本発明の加熱処理の際に反応系に熱が均一に伝わり易くなるという利点がある。

【0118】

該溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ハロゲン含有炭化水素および含酸素炭化水素からなる群より選ばれる1種又は2種以上からなる溶媒が好ましい。更に好ましくは、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素およびハロゲン含有炭化水素からなる群より選ばれる1種又は2種以上からなる溶媒で、かつ常圧下の沸点が100℃以上のものが挙げられる。また該溶媒としては、本発明の三塩化リンとペンタエリスリトールを反応させる際に使用する不活性な溶媒と同じ溶

媒種であることが、溶媒の分離回収等の負荷を考えると望ましい。

【0119】

また溶媒の使用量を本発明で使用したペンタエリスリトールのモル濃度で表すと、 0.1 mol/L 以上、好ましくは 0.3 mol/L 以上であることが望ましい。 0.1 mol/L 未満ではペンタエリスリトールジホスホネートの生成速度が極端に低下し、生産効率の低下を招き好ましくない。

【0120】

本発明の製造方法によって得られたペンタエリスリトールジホスホネートの精製方法としては、特に限定はしないが、例えば、該ペンタエリスリトールジホスホネートの溶解度が低い溶媒を用いて洗浄する方法がある。またその際の洗浄温度についても限定されないが、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ に加熱したメタノール等のアルコールを使用することが好ましい。

【0121】

本発明において、ペンタエリスリトールジホスホネートの製造に用いる原料および溶媒の含水率はそれぞれ 1000 ppm 以下であることが好ましい。更に好ましくは 500 ppm 以下であり、特に好ましくは 200 ppm 以下である。三塩化リンとペンタエリスリトールとの反応によって得られるペンタエリスリトールジクロロホスファイト、及びペンタエリスリトールジクロロホスファイトとアラルキルアルコールとの反応により生成するペンタエリスリトールジホスファイトは、水によって分解されるものであるため、目的生成物の収率、純度を高くするには含水率が上記範囲であることが好ましい。

【0122】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

(1) 原料の含水率

三菱化学株式会社製 電量滴定式水分測定装置 CA-06型を用いてカールフィッシャー法にて測定した。

(2) ペンタエリスリトールジホスホネートの純度測定

HPLC装置としてWaters社製Separations Module 2690、検出器としてWaters社製Dual λ Absorbance Detector 2487 (UV-260nm)、カラムとして野村化学製ODS-7 (300mm \times 4mm ϕ)、溶離液としてアセトニトリルと水の6:4混合溶液、測定温度40℃の条件でHPLC測定を行い純度を求めた。

(3) 回収した有機塩基化合物の純度測定

Varian社製300MHz NMR測定装置を用い、重クロロホルムを溶媒とし、室温にて ^1H NMR測定を行い、得られたスペクトル中の全ピークに対する目的物ピークの相対面積強度比から求めた。

【0123】

実施例で使用した各試薬は以下に示した通りである。

(1) ペンタエリスリトール

広栄化学工業株式会社のペンタリットーS (純度99.4%) を、予め乾燥させたものを使用した。含水率は38ppmであった。

(2) 三塩化リン

キシダ化学株式会社から購入した純度99%以上の三塩化リンを、予め窒素気流下で蒸留したものを用いた。

(3) N, N-ジエチルアニリン

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は22ppmであった。

(4) ピリジン

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は20ppmであった。

(5) キシレン

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は12ppmであった。

(6) ベンジルアルコール

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は25ppmであった。

(7) フェネチルアルコール

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は 29 ppm であった。

(8) ベンジルブロマイド

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は 20 ppm であった。

(9) フェネチルブロマイド

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードを、モレキュラーシーブスにより乾燥させてから用いた。含水率は 26 ppm であった。

(10) メタノール

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードをそのまま用いた。

(11) 水酸化ナトリウム

和光純薬工業株式会社から購入した特級グレードをそのまま用いた。

【0124】

[実施例 1]

(A) 500 mL のガラス製の四口フラスコに、テフロン製攪拌翼を取り付けたテフロンコーティングされている攪拌棒、バキュームシール、及び攪拌器からなる攪拌装置一式と、管頂に塩化カルシウム管を付けたガラス製の還流冷却管、上部にガラスコックを取り付けた均圧管付きの 100 mL 滴下漏斗、及びアルコール温度計を取り付けた。該滴下漏斗上部のガラスコックを通して乾燥窒素を流しながら、ヒートガンで加熱し器壁の水分を除去した。室温まで放冷後、ペンタエリスリトール 27.0 g (0.198 モル)、キシレン 80 mL、ピリジン 0.800 g (0.0101 モル) を該反応装置に加えた。滴下漏斗に三塩化リン 56.4 g (0.411 モル) を加えた。還流冷却器に冷媒を流し、攪拌を開始した。室温下 (約 22℃)、約 30 分かけて該三塩化リンを滴下した。系内温度は、滴下開始直後約 4℃ほど上昇したが、その後室温付近でほぼ一定であった。滴下終了後、そのまま室温下で 1 時間攪拌をつづけることで白色懸濁液を得た。該反応中に発生した塩化水素は、該還流冷却管を通して反応系外の水酸化ナトリウム水溶液に吸収させた。

【0125】

(B) 乾燥窒素を導入しているガラスコックを閉じた後、塩化カルシウム管を取り外し、還流冷却管とダイアフラムポンプを耐圧ホースで接続した。還流冷却管を十分に冷却しながら、ダイアフラムポンプにより反応容器内を 3000 Pa まで減圧にして、30 分間、白色懸濁液を攪拌した。ダイアフラムポンプから排出される気体は水酸化ナトリウム水溶液に吹き込んだ。減圧処理後、ダイアフラムポンプを止め、ガラスコックを開けて反応容器内に乾燥窒素を流した。

【0126】

(C) 該反応装置から三塩化リンを滴下した滴下漏斗を取り外し、予め乾燥させた 200 mL の均圧管付き滴下漏斗に交換した。滴下漏斗にベンジルアルコール 42.9 g (0.397 モル) とキシレン 100 mL を加えた。四口フラスコには N, N-ジエチルアニリン 59.5 g (0.399 モル) とキシレン 100 mL を加えた。還流冷却管に冷媒を流して冷却しながら攪拌した。アイスバスにより反応系内の温度を 5℃ まで冷却した後、滴下漏斗からベンジルアルコールのキシレン溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下の進行に伴って反応系は白色スラリーとなった。滴下中の系内温度は最高 8℃ まで上昇した。滴下終了後、約 30 分かけて室温まで戻し、そのまま 1 時間保持した。得られたスラリーをガラスフィルターを用いて窒素雰囲気下で濾過した。ガラスフィルター上の白色固体の洗浄に乾燥キシレンを 100 mL 用いた。ガラスフィルター上の白色固体を水酸化ナトリウム水溶液に加えたところ、二層に分離し、上層は N, N-ジエチルアニリンであった。上層の重量及び ^1H NMR 純度より使用した N, N-ジエチルアニリンの 99% が回収されたことが分かった。

【0127】

ガラスフィルターを用いた濾過で得られた濾液を、テフロン製攪拌翼を取り付けたテフロンコーティングされている攪拌棒、バキュームシール、及び攪拌器からなる攪拌装置一式と、管頂に塩化カルシウム管を付けたガラス製の還流冷却管、及びアルコール温度計を取り付けた乾燥窒素で満たされた 500 mL のガラス製の四口フラスコに移した。さらにベンジブロマイド 71.3 g (0.417 モル) を加え、窒素雰囲気下、300 rpm で攪拌を開始した。還流冷却管に冷

媒を流し、該四口フラスコを140℃のオイルバスを用いて6時間加熱した。フラスコ内部は135℃で還流しており、均一溶液から白色沈殿が徐々に生成し、白色スラリーとなった。室温まで冷却後、白色スラリーをグラスフィルターで濾過した。グラスフィルター上の白色粉末をキシレン300mLで1回、メタノール300mLで2回洗浄し、真空乾燥することで白色粉末68.5gを得た。

【0128】

収率84.6%で、HPLC純度98.0%の3,9-ビス(フェニルメチル)-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン(以下、ペンタエリスリトールジベンジルホスホネート)が得られたことが分かった。

【0129】

[実施例2]

(A) 実施例1(A)と同様の装置を準備し、ペンタエリスリトール27.2g(0.200mol)、キシレン80mL、ピリジン0.800g(0.0101mol)を該反応装置に加えた。滴下漏斗に三塩化リン56.8g(0.414mol)を加えた。還流冷却器に冷媒を流し、攪拌を開始した。室温下(約22℃)、約30分かけて該三塩化リンを滴下した。系内温度は、滴下開始直後約4℃ほど上昇したが、その後室温付近でほぼ一定であった。滴下終了後、そのまま室温下で1時間攪拌をつづけることで白色懸濁液を得た。該反応中に発生した塩化水素は、該還流冷却管を通して反応系外の水酸化ナトリウム水溶液に吸収させた。

【0130】

(B) 乾燥窒素を導入しているガラスコックを閉じた後、塩化カルシウム管を取り外し、還流冷却管とダイアフラムポンプを耐圧ホースで接続した。還流冷却管を十分に冷却しながら、ダイアフラムポンプにより反応容器内を3000Paまで減圧にして、30分間、白色懸濁液を攪拌した。ダイアフラムポンプから排出される気体は水酸化ナトリウム水溶液に吹き込んだ。減圧処理後、ダイアフラムポンプを止め、ガラスコックを開けて反応容器内に乾燥窒素を流した。

【0131】

(C) 該反応装置から三塩化リンを滴下した滴下漏斗を取り外し、予め乾燥させた200 mLの均圧管付き滴下漏斗に交換した。滴下漏斗にフェネチルアルコール48.9 g (0.400モル) とキシレン100 mLを加えた。四口フラスコにはピリジン31.7 g (0.401モル) とキシレン100 mLを加えた。還流冷却管に冷媒を流して冷却しながら攪拌した。アイスバスにより反応系内の温度を5℃まで冷却した後、滴下漏斗からフェネチルアルコールのキシレン溶液を1時間かけて滴下した。滴下の進行に伴って反応系は白色スラリーとなった。滴下中の系内温度は最高9℃まで上昇した。滴下終了後、約30分かけて室温まで戻し、そのまま1時間保持した。得られたスラリーをガラスフィルターを用いて窒素雰囲気下で濾過した。ガラスフィルター上の白色固体の洗浄に乾燥キシレンを100 mL用いた。ガラスフィルター上の白色固体を水酸化ナトリウム水溶液に加えてから、さらに塩化メチレンを加えて有機層を分離したところ、ピリジンが含まれていた。有機層の重量及び¹H NMR純度より使用したピリジンの97%が回収されたことが分かった。

【0132】

ガラスフィルターを用いた濾過で得られた濾液を、テフロン製攪拌翼を取り付けたテフロンコーティングされている攪拌棒、バキュームシール、及び攪拌器からなる攪拌装置一式と、管頂に塩化カルシウム管を付けたガラス製の還流冷却管、及びアルコール温度計を取り付けた乾燥窒素で満たされた500 mLのガラス製の四口フラスコに移した。さらにフェネチルブロマイド77.8 g (0.420モル) を加え、窒素雰囲気下、300 rpmで攪拌を開始した。還流冷却管に冷媒を流し、該四口フラスコを140℃のオイルバスを用いて9時間加熱した。フラスコ内部は135℃で還流しており、均一溶液から白色沈殿が徐々に生成し、白色スラリーとなった。室温まで冷却後、白色スラリーをガラスフィルターで濾過した。ガラスフィルター上の白色粉末をキシレン300 mLで1回、メタノール300 mLで2回洗浄し、真空乾燥することで白色粉末75.2 gを得た。

【0133】

収率86.3%で、HPLC純度97.8%の3, 9-ビス(2-フェニルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5.5

] ウンデカン（以下、ペンタエリスリトールジフェネチルホスホネート）が得られたことが分かった。

【0134】

〔比較例1〕

実施例1（B）を省略した以外は実施例1と同様の操作で白色粉末56.3gを得た。

収率69.3%で、HPLC純度97.9%のペンタエリスリトールジベンジルホスホネートが得られたことが分かった。また、用いたN,N-ジエチルアニリンの99%が回収されたことが分かった。

なお、実際に使用した試薬量は以下の通りである。

・ペンタエリスリトールジクロロホスファイトの合成試薬

ペンタエリスリトール: 27.1g (0.199mol)

三塩化リン: 56.6g (0.412mol)

ピリジン: 0.800g (0.0101mol)

キシレン: 80mL

・ペンタエリスリトールジホスファイトの合成試薬

ベンジルアルコール: 43.1g (0.399mol)

N,N-ジエチルアニリン: 59.8g (0.401mol)

キシレン: 100mL (四口フラスコ)

キシレン: 100mL (滴下漏斗)

キシレン: 100mL (洗浄用)

・ペンタエリスリトールジベンジルホスホネートの合成試薬

ベンジルプロマイド: 71.3g (0.417mol)

キシレン: 300mL (洗浄用)

メタノール: 300mL (洗浄用)

〔比較例2〕

【0135】

実施例2（B）を省略した以外は実施例2と同様の操作で白色粉末61.8gを得た。

収率 71.2% で、HPLC 純度 98.1% のペンタエリスリトールジフェネチルホスホネートが得られたことが分かった。また、用いたピリジンの 97% が回収されたことが分かった。

なお、実際に使用した試薬量は以下の通りである。

・ペンタエリスリトールジクロロホスファイトの合成試薬

ペンタエリスリトール: 27.1 g (0.199 モル)

三塩化リン: 56.7 g (0.413 モル)

ピリジン: 0.800 g (0.0101 モル)

キシレン: 80 mL

・ペンタエリスリトールジホスファイトの合成試薬

フェネチルアルコール: 49.0 g (0.401 モル)

ピリジン: 31.5 g (0.398 モル)

キシレン: 100 mL (四口フラスコ)

キシレン: 100 mL (滴下漏斗)

キシレン: 100 mL (洗浄用)

・ペンタエリスリトールジフェネチルホスホネートの合成試薬

フェネチルプロマイド: 77.3 g (0.418 モル)

キシレン: 300 mL (洗浄用)

メタノール: 300 mL (洗浄用)

【0136】

実施例 1 及び実施例 2 では、本発明の三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応させて得られる懸濁液から塩化水素を減圧下で除去し、続けて有機塩基化合物の存在下、アラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去して、得られるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物をハロゲン化合物の存在下に、温度 80℃～300℃の条件で加熱処理することで目的物のペンタエリスリトールジホスホネートを高純度で、且つ高収率で得ることに成功した。

【0137】

一方、比較例 1 及び比較例 2 から明らかなように、三塩化リンとペンタエリス

リトールとを反応させて得られる懸濁液から塩化水素を減圧下で除去せずに、そのまま次反応に用いると、本発明の目的であるペンタエリスリトールジホスホネートを高収率で得ることはできなかった。

【0138】

【発明の効果】

本発明によれば、生産性、環境面およびコスト面に優れた工業的に有利な製造方法で、難燃剤等に好適に使用される特定のペンタエリスリトールジホスホネートを、高純度、高収率で得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的に有利な生産性に優れたペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法を提供する。

【解決手段】 三塩化リンとペンタエリスリトールとを反応に関与しない不活性な溶媒の存在下で反応させて得られる溶液又は懸濁液を減圧処理し、続けて有機塩基化合物の存在下、特定のアラルキルアルコールを反応させた後、生成した有機塩基化合物の塩化水素塩を反応系外に除去して、得られるペンタエリスリトールジホスファイトを含む反応混合物を特定のハロゲン化化合物の存在下に、温度 80℃～300℃の条件で加熱処理することを特徴とするペンタエリスリトールジホスホネートの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-000177

出願人履歴情報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日

1995年 6月19日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

氏名

帝人化成株式会社